

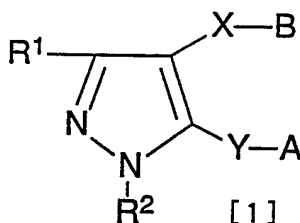


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07D 231/18, 231/20, 231/44 C07D 231/46, 401/06, 401/10 C07D 401/12, 403/06, 403/10 C07D 403/12, 413/06, 413/10 C07D 413/12, 417/12 A01N 43/40, 43/54, 43/58 A01N 43/60, 43/66, 43/707	A1	(11) 国際公開番号 <div style="text-align: right;">WO 93/15060</div> (43) 国際公開日 <div style="text-align: right;">1993年8月5日 (05.08.1993)</div>
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00065 (22) 国際出願日 1993年1月20日 (20. 01. 93) (30) 優先権データ 特願平 4/9208 1992年1月22日 (22. 01. 92) JP 特願平 4/336260 1992年12月16日 (16. 12. 92) JP (71) 出願人 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo, (JP) (72) 発明者 中島康之 (NAKAJIMA, Yasuyuki) 渡辺淳一 (WATANABE, Junichi) 廣原洋司 (HIROHARA, Yohji) 鈴木秀雄 (SUZUKI, Hideo) 杉山泰久 (SUGIYAMA, Yasuhisa) 〒274 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内 Chiba, (JP) 古里 孝 (FURUSATO, Takashi) 大宅博司 (OYA, Hiroshi) 笹部 繁 (SASABE, Shigeru) 中山雅人 (NAKAYAMA, Masato) 花上雅美 (HANAUÉ, Masami) 〒349-02 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産化学工業株式会社 生物科学研究所内 Saitama, (JP)	(74) 代理人 弁理士 粁 経夫, 外 (HANABUSA, Tuneo et al.) 〒101 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 お茶の水スクエアB館 粁特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: SUBSTITUTED PYRAZOLE DERIVATIVE AND AGROHORTICULTURAL BACTERICIDE

(54) 発明の名称 置換ピラゾール誘導体および農園芸用殺菌剤

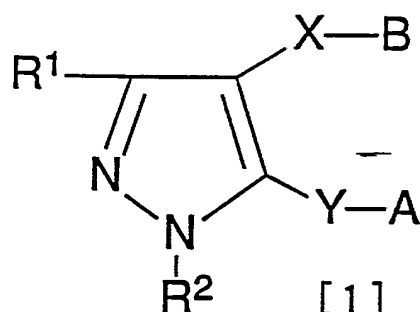


(57) Abstract

A novel substituted pyrazole derivative represented by general formula (1), a process for the production thereof, and an agrohorticultural bactericide containing the same and not injuring useful crop. In the said formula, R¹ represents hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, alkylthio, haloalkyl, cyano, alkoxy carbonyl or optionally substituted phenyl; R² represents hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, optionally substituted phenyl or phenylalkyl, acyl, ester or amido; A represents optionally substituted phenyl; B represents optionally substituted heterocyclic; X and Y represent each -O-, -S(O)₀₋₂- or -NR³- wherein R³ represents hydrogen, optionally substituted aliphatic or aromatic group or acyl, or alternatively X represents -CO- or optionally substituted alkylene.

(57) 要約

一般式 [1]



〔式中、R¹ は、H、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ハロアルキル、シアノ、アルコキシカルボニル基または置換されることもあるフェニル基を表し、R₂ はH、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、置換されることもあるフェニルもしくはフェニルアルキル基、アシル基、エステル基またはアミド基を表わし、Aは置換されることもあるフェニル基を表し、Bは置換されることもある複素環基を表し、XとYは-O-, -S(O)₀₋₂-, または-NR³- (R³は水素原子または置換されることもある脂肪族もしくは芳香族基またはアシル基を表す。)を表すか、またはXは-CO-または置換されていてもよいアルキレン基も表す。〕で表される新規の置換ピラゾール誘導体、その製造法およびそれを含有する、有用作物に対して薬害のない農園芸用殺菌剤。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア

MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

置換ピラゾール誘導体および農園芸用殺菌剤

技術分野

本発明は、新規なピラゾール誘導体および該誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

背景技術

これまで種々の殺菌剤が開発されてきているが、その効力や耐性菌の出現等で必ずしも満足すべきものとは言えない。

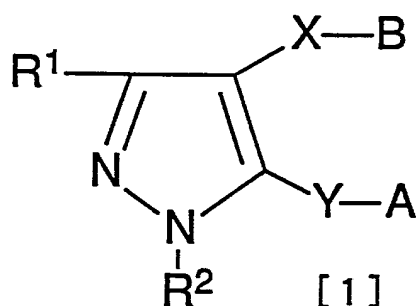
また特開平 1-125379 号公報、BP-459333A1、特開平 3-141276 号公報およびW0-9208715A1には、ある種のピラゾール誘導体が殺菌活性を有することが記載されている。

上記の公開公報に記載されている化合物においても、効力、残効性、薬害等の点で満足すべきものではなく、植物病害に対して更に有用な農園芸用殺菌剤の開発が要望されている。

発明の開示

本発明者らは、このような状況に鑑み、優れた殺菌活性を有する化合物を開発すべく種々検討を重ねた結果、下記一般式〔1〕で表される置換ピラゾール誘導体が、優れた殺菌活性を有することを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式〔1〕



〔上記式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

R^2 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

X は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^8)-$ 、 $-CO-$ または $-C(R^4)(R^5)-$ を表し、

Y は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-N(R^8)-$ を表し、

R^8 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ニトロソ基、アミノ基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基または $-OR^8$ を表し、

R^8 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^9$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^9 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、アルコキシ基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^7 は、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

Aは、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

Bは、無置換もしくは置換基を有する複素環基を表す。]

で表される置換ピラゾール誘導体またはその塩、それらの製造方法および該誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関するものである。

好ましい一般式 [1] のピラゾール誘導体またはその塩は、式中、Xが酸素原子または $-N(R^8)-$ であるそれらである。

更に好ましい一般式 [1] のピラゾール誘導体またはその塩は、式中、Xが酸素原子または $-N(R^8)-$ であり、Yが、 $-S-$ または酸素原子であるそれらである。

より更に好ましい一般式 [1] のピラゾール誘導体またはその塩は、式中、 R^1 が低級アルキル基またはハロゲン原子であり、 R^2 が低級アルキル基であり、Xが酸素原子または $-N(R^8)-$ であり、Yが

-S- であり、且つ B が、無置換もしくは置換基を有するピリジル基または無置換もしくは置換基を有するピリミジル基であるそれらである。

本発明において、上記一般式中の置換基は下記の意味を有する。

ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素およびヨウ素を意味し、好ましくはフッ素、塩素、臭素を示す。

アルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基のアルキルの炭素数は、それぞれ 1～6 を意味し、例えばメチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, s-, i-もしくはt-ブチル、ペンチル、ヘキシル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、n-, s-, i-もしくはt-ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-もしくはi-プロピルチオ、n-, s-, i-もしくはt-ブチルチオが挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, s-, i-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、n-, s-, i-もしくはt-ブトキシが挙げられる。

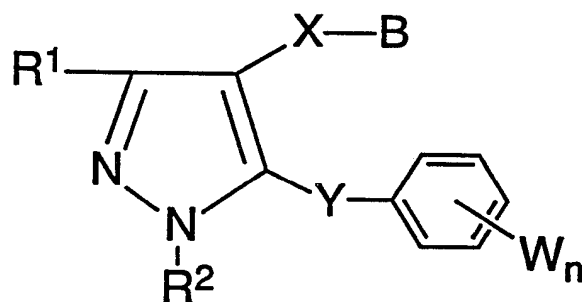
ハロアルキル基のアルキルの炭素数は 1～6 を意味し、例えばフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、プロモメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル、トリフルオロプロピルなどが挙げられる。

置換基を有するフェニル基は、その置換基の数は 1～5 であり、その置換基の種類は、同じかまたは相異なってもよい。その置換基としてハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基等で置換されたフェニル基が挙げられる。

複素環基の種類は、炭素の他に 1 個以上の例えば窒素、酸素または硫黄のようなヘテロ原子を含有している 4～8 の員環を意味し、好ましくは 5～6 員環が挙げられる。更に好ましくは、窒素原子を有する 5～6 員環である。例えばチアゾール、オキサゾール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジンおよびテトラジン等が挙げられる。但し、上記の定義中の n はノルマルを、i はイソを、s はセカンダリーを、t はターシャリーを表す。

次に、一般式〔1〕で表される本発明化合物を第 1 表に示す。但し、本発明化合物はこれらのみに限定されるものではない。なお表中の Ph はフェニル基を、i はイソを、t はターシャリーを示す。

第 1 表



で表される化合物において

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	H	B 1
CF ₃	CH ₃	NH	S	H	B 1
H	CH ₃	NH	S	H	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-CH ₃	B 1
CF ₃	CH ₃	NH	S	4-CH ₃	B 1
H	CH ₃	NH	S	4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-I	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-I	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-OCH ₃	B 1

第 1 表 (続 き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-CF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-CF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-C ₂ H ₅	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-C ₃ H ₇	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-C ₄ H ₉	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-i-C ₃ H ₇	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-t-C ₄ H ₉	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-OCF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-OCF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-OCF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-NO ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NO ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-NH ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NH ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NHCOCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NHSO ₂ CH ₃	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NHCOCF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NHSO ₂ CF ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Ph	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-OPh	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-OCF ₂ CF ₂ H	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-COCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NHCOPh	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NHCOOCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-NHCON(CH ₃) ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 3-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 5-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 6-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 5-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CH ₃ , 3-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CH ₃ , 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CH ₃ , 5-CH ₃	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CH ₃ , 6-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-CH ₃ , 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-CH ₃ , 5-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 3-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 5-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 5-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CH ₃ , 3-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CH ₃ , 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CH ₃ , 5-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 3-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 5-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 6-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 3-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 5-Cl	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 6-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 3-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 3-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-F	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 5-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Br, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Br, 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Br, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Br, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Br, 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Br, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-CH ₃ , 4-Br	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-I	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3, 4-OCH ₂ O-	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CF ₃ , 3-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CF ₃ , 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CF ₃ , 3-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-CF ₃ , 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-NO ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-NO ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-NO ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-NO ₂	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-OCH ₃ , 4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-OCH ₃ , 4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl, 5-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl, 6-Cl	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-Cl, 5-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 3-Cl, 4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 3-Cl, 4-I	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Br, 6-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃ , 6-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Br, 4-Cl, 6-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCOCH ₃	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCOCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCOOCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCON(CH ₃) ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₃	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ OCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ CH=CH ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ C≡CH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ COCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ COOCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1

第 1 表 (続 き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ CN	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ Ph	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ Ph	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ C ₆ H ₄ -4-Cl	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NSO ₂ CH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NSO ₂ N(CH ₃) ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NCOCH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NCH ₂ Ph	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	H	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	H	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	H	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	C ₂ H ₅	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	C ₂ H ₅	NH	S	4-Br	B 1
CH ₃	C ₂ H ₅	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	C ₂ H ₅	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	i-C ₃ H ₇	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	i-C ₃ H ₇	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
CH ₃	t-C ₄ H ₉	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	t-C ₄ H ₉	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	C ₆ H ₅	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	C ₆ H ₅	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	C ₆ H ₅ -4-Cl	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CF ₃	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CF ₃	NH	S	4-Br	B 1
CH ₃	CF ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CF ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	H	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	H	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	C ₂ H ₅	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	i-C ₃ H ₇	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	t-C ₄ H ₉	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CF ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₂ Ph	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₂ Ph	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₂ Ph	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CHO	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CHO	NCHO	S	4-Cl	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
CH ₃	CHO	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CHO	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	COCH ₃	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	COCH ₃	NH	S	4-Br	B 1
CH ₃	COCH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	COCH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	SO ₂ CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	SO ₂ CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	SO ₂ CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CONHCH ₃	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CONHCH ₃	NH	S	4-Br	B 1
CH ₃	CONHCH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CONHCH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₂ Ph	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₂ Ph	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	COCH ₃	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CONHCH ₃	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	SO ₂ CH ₃	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	SO ₂ CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
H	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
H	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1
H	CH ₃	NH	S	3-C1, 4-CH ₃	B 1
CF ₃	CH ₃	NH	S	4-C1	B 1
CF ₃	CH ₃	NH	S	3-C1, 4-CH ₃	B 1
CF ₃	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1
CF ₃	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-CH ₃	B 1
C ₂ H ₅	CH ₃	NH	S	4-C1	B 1
C ₂ H ₅	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1
C ₂ H ₅	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-CH ₃	B 1
i-C ₃ H ₇	CH ₃	NH	S	4-C1	B 1
i-C ₃ H ₇	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1
t-C ₄ H ₉	CH ₃	NH	S	4-C1	B 1
t-C ₄ H ₉	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1
C ₆ H ₅	CH ₃	NH	S	4-C1	B 1
C ₆ H ₅	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1
2, 6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	NH	S	4-C1	B 1
2, 6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1
H	CH ₃	NH	S	4-C1	B 2
H	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 2
C ₂ H ₅	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 2

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
i-C ₈ H ₇	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CF ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 2
CF ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
F	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	4-CH ₃	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	2-F, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	3-F, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-OCH ₃	B 1
Cl	CH ₃	NH	S	3-F, 4-OCH ₃	B 1
Br	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NCHO	S	4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
C1	CH ₃	NCHO	S	3-C1, 4-CH ₃	B 1
C1	CH ₃	NCHO	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
C1	CH ₃	NCHO	S	3-C1, 4-OCH ₃	B 1
C1	CH ₃	NH	S	4-C1	B 2
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 2
C1	CH ₃	NH	S	3-C1, 4-CH ₃	B 2
C1	CH ₃	NCHO	S	3-C1, 4-CH ₃	B 2
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 3
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 4
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 5
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 6
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 7
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 10
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 11
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 13
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 16
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 17
C1	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 18
CH ₃ O	CH ₃	NH	S	4-C1	B 1
CH ₃ O	CH ₃	NH	S	2-C1, 4-C1	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃ O	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃ O	CH ₃	NCHO	S	4-Cl	B 1
CH ₃ O	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃ O	CH ₃	NCHO	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃ S	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1
CH ₃ S	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃ S	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃ S	CH ₃	NCHO	S	4-Cl	B 1
CH ₃ S	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃ O	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃ S	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	SO	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	SO ₂	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	SO	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	SO ₂	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	SO	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	SO ₂	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	O	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	O	4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	O	4-C ₂ H ₅	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	0	4-OCH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	0	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	0	3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	0	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	0	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	0	2-F, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	0	3-CH ₃ , 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	0	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₃	0	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	0	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₃	0	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NH	0	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	0	4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	0	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	0	3-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-F	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-Cl	B 2

第 1 表 (続 き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-F	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Br	B 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 4
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 4
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 5
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 5
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 6

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 6
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 7
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 7
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 8
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 8
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 9
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 9
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 0
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 0
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-Cl	B 1 0
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 0
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-CH ₃	B 1 0
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-Cl	B 1 0
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 1
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-F, 4-CH ₃	B 1 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 2

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1 2
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	4-Cl	B 1 2
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 2
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 3
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 4
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 4
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 4
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 4
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 5
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 5
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 5
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 5
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 6
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 6
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 6
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 6
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 7

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 7
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 7
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 7
CH ₃	CH ₃	NH	S	4-Cl	B 1 8
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-Cl	B 1 8
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1 8
CH ₃	CH ₃	NH	S	2-F, 4-CH ₃	B 1 8
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	4-Br	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 5-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-F, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	3-F, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NCHO	S	2-Cl, 3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCOCH ₃	S	2-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NCOCH ₃	S	2-Cl, 3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NCH ₃	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	NNO	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NNO	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NNH ₂	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NNH ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NNH ₂	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NNH ₂	S	3-F, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NNH ₂	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NSO ₂ CH ₃	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	NSO ₂ CH ₃	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NSO ₂ CH ₃	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	NSO ₂ CH ₃	S	2-Cl, 3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	2-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	2-F, 4-CH ₃	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OCH ₃)	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OCH ₃)	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	2-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(F)	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(F)	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(Cl)	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	CH(Cl)	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	C=O	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	C=O	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	C=O	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	C=O	S	2-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	4-Cl	B 2

第 1 表 (続 き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	3-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OCH ₃)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OCH ₃)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OCOCH ₃)	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(F)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(F)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(Cl)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(Cl)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C=O	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C=O	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C=O	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	C=O	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)(OH)	S	4-Cl	B 2

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)(OH)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)(OCOCH ₃)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)(OCOCH ₃)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)(F)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃)(F)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C(C ₂ H ₅)(OH)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	C(C ₂ H ₅)(OH)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	0	4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH(OH)	0	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	CH ₂	0	4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	CH ₂	0	2-Cl, 4-Cl	B 2
Cl	CH ₃	CH ₂	S	4-Cl	B 2
Cl	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
Cl	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
Cl	CH ₃	CH ₂	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃ O	CH ₃	CH ₂	S	4-Cl	B 2

第 1 表 (続 き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃ O	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃ O	CH ₃	CH ₂	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃ O	CH ₃	CH ₂	S	2-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	S	S	H	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	2-Cl, 3-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	S	O	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	S	O	4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	O	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	S	O	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	O	2-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	NH	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	S	NH	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	S	NH	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	NCHO	4-Cl	B-1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _a	B
CH ₃	CH ₃	S	NCHO	2-C1, 4-C1	B 1
CH ₃	CH ₃	S	NCHO	3-C1, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	S	S	2-C1, 4-C1	B 2
CH ₃	CH ₃	S	O	2-C1, 4-C1	B 2
CH ₃	CH ₃	S	NH	4-C1	B 2
CH ₃	CH ₃	S	NH	2-C1, 4-C1	B 2
CH ₃	CH ₃	S	NCHO	4-C1	B 2
CH ₃	CH ₃	O	S	H	B 1
CH ₃	CH ₃	O	S	4-C1	B 1
CH ₃	CH ₃	O	S	4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	O	S	2-C1, 4-C1	B 1
CH ₃	CH ₃	O	S	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	O	S	2-C1, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	O	S	3-C1, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	O	S	2-C1, 3-C1, 4-C1	B 1
CH ₃	CH ₃	O	O	4-C1	B 1
CH ₃	CH ₃	O	O	4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	O	O	2-C1, 4-C1	B 1
CH ₃	CH ₃	O	O	3-F, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	O	O	2-C1, 4-CH ₃	B 1

第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	0	NH	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	NH	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	NH	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	0	NCHO	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	NCHO	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	NCHO	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	0	SO	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	SO	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	SO ₂	4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	SO ₂	2-Cl, 4-Cl	B 1
CH ₃	CH ₃	0	SO ₂	3-Cl, 4-CH ₃	B 1
CH ₃	CH ₃	0	S	H	B 2
CH ₃	CH ₃	0	S	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	S	4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	S	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	S	3-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	S	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	S	3-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	S	2-Cl, 3-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	O	4-Cl	B 2

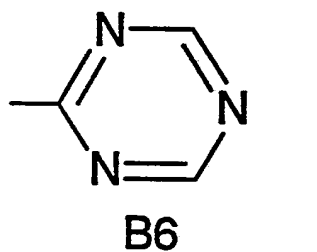
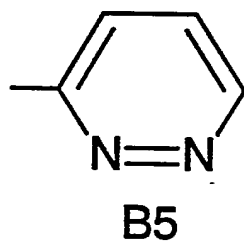
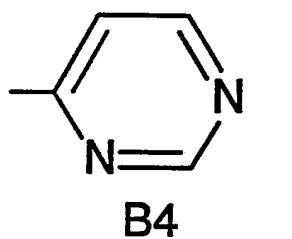
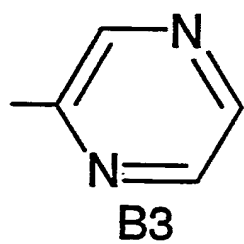
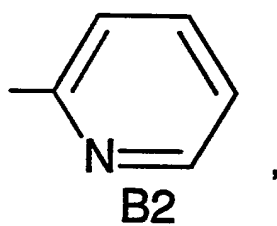
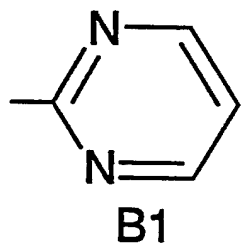
第 1 表 (続き)

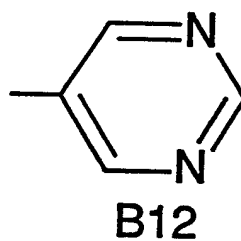
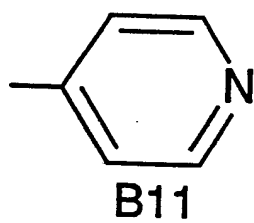
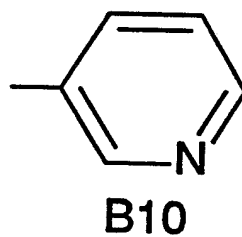
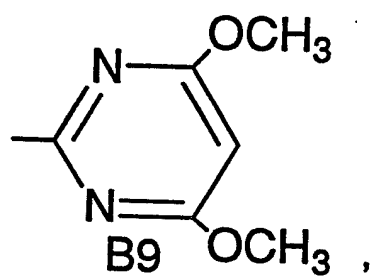
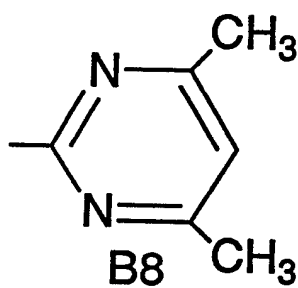
R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
CH ₃	CH ₃	0	0	4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	0	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	0	3-F, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	0	2-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	NH	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	NH	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	NH	3-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	NCHO	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	NCHO	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	NCHO	3-Cl, 4-CH ₃	B 2
CH ₃	CH ₃	0	SO	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	SO	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	SO ₂	4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	SO ₂	2-Cl, 4-Cl	B 2
CH ₃	CH ₃	0	SO ₂	3-Cl, 4-CH ₃	B 2
Cl	CH ₃	0	S	H	B 1
Cl	CH ₃	0	S	4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	0	S	4-CH ₃	B 1
Cl	CH ₃	0	S	2-Cl, 4-Cl	B 1
Cl	CH ₃	0	S	3-F, 4-CH ₃	B 1

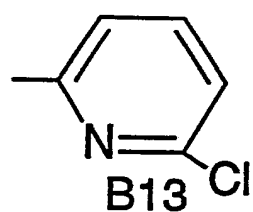
第 1 表 (続き)

R ¹	R ²	X	Y	W _n	B
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-CH ₃	B 1
C1	CH ₃	0	S	3-C1, 4-CH ₃	B 1
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 3-C1, 4-C1	B 1
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 2
C1	CH ₃	0	S	3-F, 4-CH ₃	B 2
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-CH ₃	B 2
C1	CH ₃	0	S	3-C1, 4-CH ₃	B 2
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-CH ₃	B 2
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 3
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 4
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 5
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 6
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 8
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 13
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 14
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 15
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 16
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 17
C1	CH ₃	0	S	2-C1, 4-C1	B 18

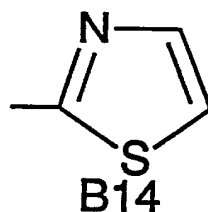
上記表中において、B 1 - B 1 8 は以下の化学構造を表す。



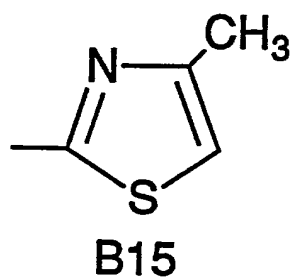




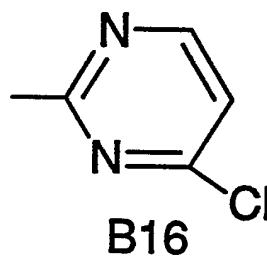
,



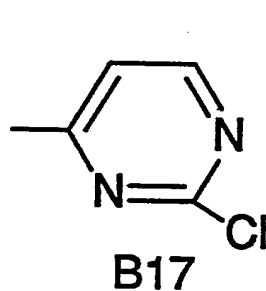
,



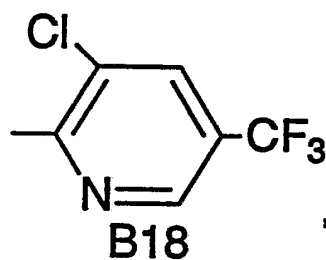
,



,



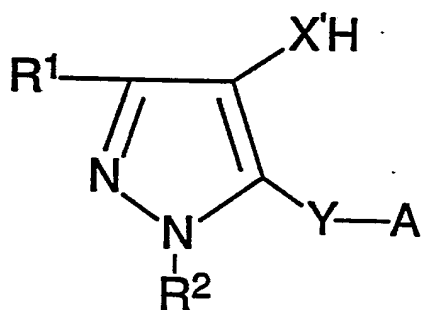
,



,

次に本発明化合物の製造法について、以下に説明する。

①一般式〔2〕：



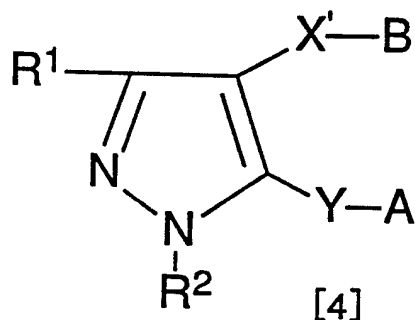
[2]

〔式中、 R^1 、 R^2 、 Y および A は前記と同じ意味を表し、 X' は酸素原子、 $-S-$ または $-N(R^8)-$ を表わし、 R^8 は前記と同じ意味を表わす。〕で表される置換ピラゾールと

一般式〔3〕：



〔式中、 L はハロゲン原子等の脱離基を表し、 B は、無置換もしくは置換基を有する複素環基を表す。〕で表される複素環化合物とを反応させることによって、一般式〔4〕：



〔上記式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

R^2 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

X' は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-N(R^8)-$ を表し、

Y は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-N(R^8)-$ を表し、

R^3 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ニトロソ基、アミノ基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^6 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、アルコキシ基を表し、

R^7 は、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

Aは、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、
Bは、無置換もしくは置換基を有する複素環基を表す。)で表される置換ピラゾール誘導体を製造することができる。この際に一般式 [2] における X' が $-NCOR^6$ または $-NSO_2R^7$ である時は、後処理等において加水分解をうけ、一般式 [4] における X' が $-NH$ で得られる場合もある。上記反応に於いて、溶媒は必ずしも必要ではないが、用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の炭化水素類、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられる。

また必要に応じて有機塩基（ピリジン、トリエチルアミンなど）や無機塩基（炭酸カリウム、水素化ナトリウムなど）を加えてもよい。

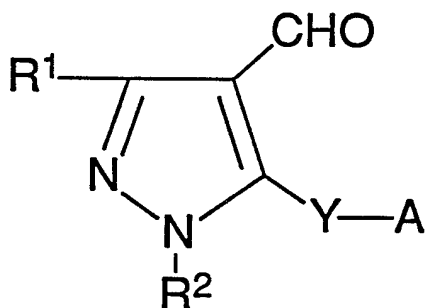
また必要に応じて、銅塩や銅錯体を触媒として加えてもよい。

上記反応に用いられる試剤の量は、一般式〔2〕で表される置換ピラゾール1当量に対して、一般式〔3〕で表される複素環は1～5当量の範囲である。

上記反応に於いて反応温度は任意にとりうるが通常、室温～200℃もしくは溶媒の還流温度が好ましい。

反応終了後は通常の後処理を行なうことにより目的物を得ることができる。

②一般式〔1〕において、Xが、 $-\text{CO}-$ または $-\text{C}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-$ のとき一般式〔6〕：

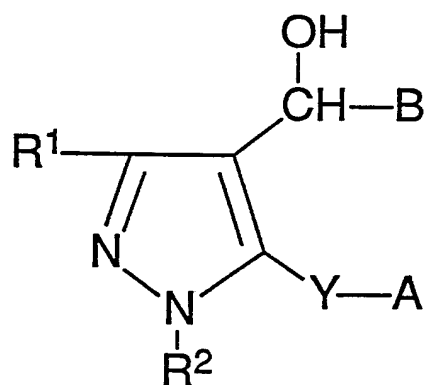


〔6〕

〔式中、 R^1 、 R^2 、YおよびAは前記と同じ意味を表す。〕
で表される置換ピラゾールと
一般式〔7〕：



〔式中、Bは前記と同じ意味を表し、MetはLiやMgBr等の金属を表す。〕で表される有機金属化合物とを反応させることによって、一般式〔8〕：

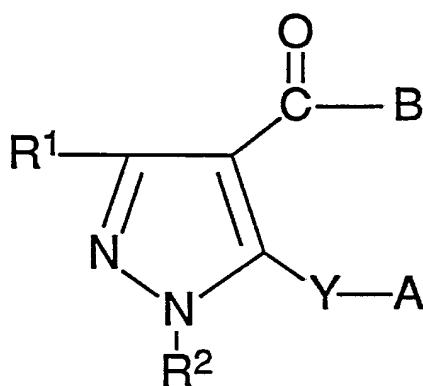


[8]

〔式中、R¹、R²、Y、AおよびBは前記と同じ意味を表す。〕

で表される置換ピラゾールを製造することができる。

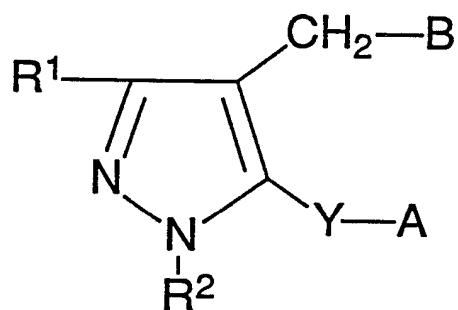
一般式〔8〕で表される化合物を適当な酸化剤で酸化することにより、一般式〔9〕で表される置換ピラゾールを製造することができる。



[9]

〔式中、R¹、R²、Y、AおよびBは前記と同じ意味を表す。〕

また、一般式〔８〕で表される化合物を適当な還元剤で還元することにより、一般式〔１０〕で表される置換ピラゾールを製造することができる。

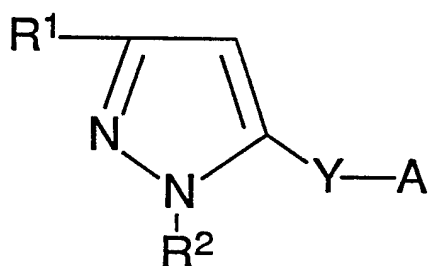


〔10〕

〔式中、 R^1 、 R^2 、 Y 、 A および B は前記と同じ意味を表す。〕

③一般式〔１〕において、 X が、 $-S-$ のとき

一般式〔１１〕：

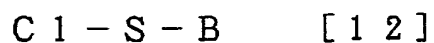


〔11〕

〔式中、 R^1 、 R^2 、 Y および A は前記と同じ意味を表す。〕

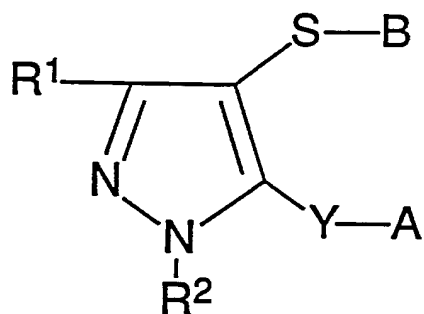
で表される置換ピラゾールと

一般式 [1 2] :



〔式中、Bは前記と同じ意味を表す。〕で表されるスルフェニルクロライドとを反応させることによって、

一般式 [1 3] :

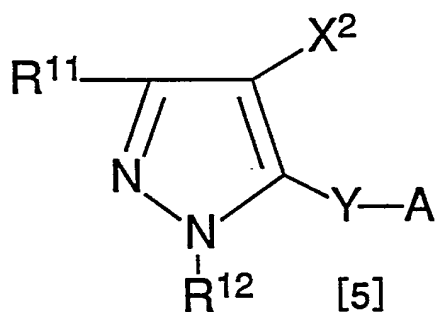


[13]

〔式中、R¹、R²、Y、AおよびBは前記と同じ意味を表す。〕

で表される本発明化合物を製造することができる。

また、一般式 [1] で表される化合物の製造において、その中間体として用いられる一般式 [5]



[5]

〔上記式中、 R^{11} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

R^{12} は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

Y は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-N(R^8)-$ を表し、
 X^2 は、ニトロ基、 $-NH(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-SH-$ 、 $-CHO$ 、アルコキシカルボニル基または $-NHC(=S)NH_2$ を表し、

R^8 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ニトロソ基、アミノ基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^9 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、アルコキシ基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^7 は、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

A は、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表す。〕
で表される置換ピラゾール誘導体またはその塩も新規の化合物であり、本発明の目的の化合物である。

好ましい一般式〔５〕の化合物は、式中、Ｙが、-S- または酸素原子であるそれらである。

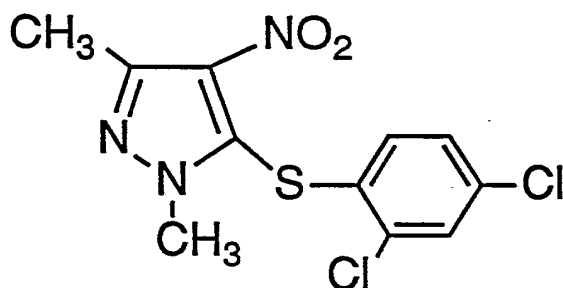
更に好ましい一般式〔５〕の化合物は、式中、 R^{11} が、ハロゲン原子またはアルキル基であり、 R^{12} が、アルキル基であり、 X^2 が、ニトロ基、 $-NH(R^3)$ または $-OH$ であり、Ｙが -S- または酸素原子であるそれらである。

〔実施例〕

次に具体的な製造例を示す。

実施例 1

5 - (2 , 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1 , 3 - ジメチル - 4 - ニトロピラゾールの合成

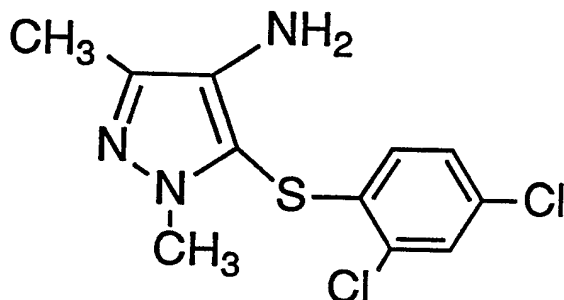


水素化ナトリウム（５５％）１．３ｇとヒドロサルファイトナトリウム５ｇをDMF 50 mlに懸濁させ、氷冷下2, 4 - ジクロロチオフェノール５ｇ（２８mmol）を溶解したDMF溶液 6 mlをそこへ滴下して加えた。氷冷下１時間攪拌した後5 - クロロ - 1 , 3 - ジメチル - 4 - ニトロピラゾール 4 . 5 g（２５mmol）を加え、室温で１５時間攪拌した。溶媒を留去し水 50 mlを加えてクロロホル

ム 100 ml で 2 回 抽出した。有機層を 10% 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml で洗浄、さらに水洗いをして無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、クロロホルムを減圧留去した。残渣を n-ヘキサンで洗浄することにより、目的の 5-(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾール 6.25 g を淡黄色の結晶として得た。(収率 79%)。

実施例 2

4-アミノ-5-(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジメチルピラゾールの合成 (本発明化合物 No. 142)

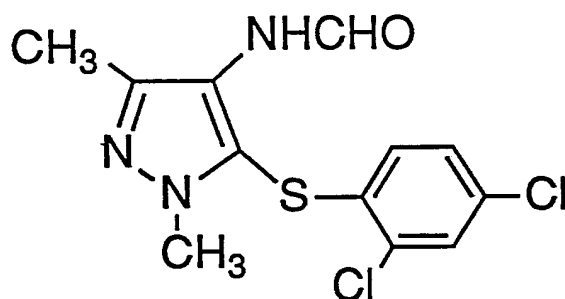


5-(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾール 8 g (9.5 mmol) をメタノール 60 ml に溶解した。そこに二酸化白金を 0.1 g 加え、常圧下において水素ガスを注入し、水添反応を実施した。理論量の水素の吸収を確認したところで反応を止め、触媒をセライト濾過により除去した。溶媒を減圧留去した後、残渣をクロロホルム 50 ml に溶解し無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後クロロホルム留去をすることにより目的の 4-アミノ-5-(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジ

メチルピラゾール 2.38 g を褐色液体として得た。(得率 90%)

実施例 3

N-(5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチル-4-ピラゾリル)ホルムアミドの合成(本発明化合物 No. 143)



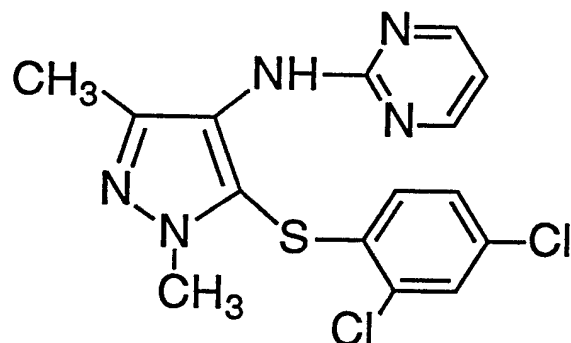
ギ酸 2 g と無水酢酸 4.4 g を 50℃ で 1 時間攪拌混合した。その溶液を 0℃ まで氷冷した。そこへ、4-アミノ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチルピラゾール 2.36 g (8.5 mmol) とピリジン 6.1 g の混合溶液を滴下して加えた。室温で 2 日間攪拌した後、溶媒を減圧留去しクロロホルム 100 ml で抽出し、水洗いをして、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、クロロホルム留去することにより目的の N-(5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチル-4-ピラゾリル)ホルムアミド 2.3 g を結晶として得た。(収率 85%)

融点 124.0 ~ 127.0℃

実施例 4

5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチル-4-(2-ピリミジルアミノ)ピラゾール(本発明化合物 No. 7)の

合成



水素化ナトリウム（５５％）０．３８ｇの懸濁したDMF 100 mlの溶液を氷冷し、N-（５-（２，４-ジクロロフェニルチオ）-１，３-ジメチル-４-ピラゾリル）ホルムアミド２．３ｇ（７．２mmol）をDMF 20 mlに溶解した溶液をそこへ滴下して加えた。室温で１時間攪拌後２-クロロピリミジン１．１ｇ（９．６mmol）を加え、１２０℃で１８時間加熱攪拌を行った。冷却後、溶媒を留去し、クロロホルム５０mlで抽出し、水洗いした後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過、濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液；クロロホルム）で精製することにより本発明化合物No. 7を１．０ｇ得た。（収率３７％）

融点 155.0～157.0℃

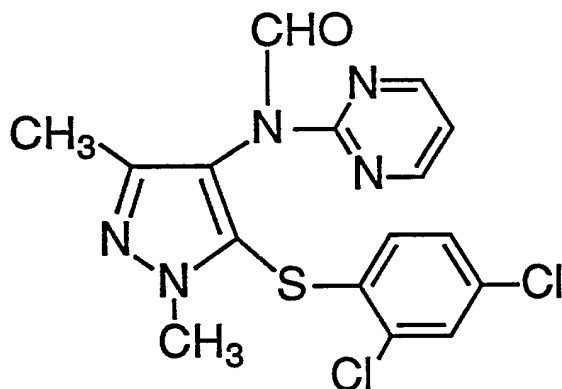
¹H-NMR δ (ppm, CDCl₃)

2.25 (3H, s)、3.80 (3H, s)、6.57 (1H, t, J=5 Hz)、6.67 (1H, d, J=9 Hz)、7.01 (1H, dd, J=2 Hz, 9 Hz)、7.29 (1H, d, J=2 Hz)、7.81 (1H, bs)、8.23 (2H, d, J=5

H z)

実施例 5

5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1, 3 - ジメチル - 4 - (N - (2 - ピリミジル) - N - ホルミルアミノ) ピラゾール (本発明化合物 No. 21) の合成



5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1, 3 - ジメチル - 4 - (2 - ピリミジルアミノ) ピラゾール 0.47 g (1.2 mmol) をギ酸 1.2 g と無水酢酸 2.6 g の混合液に加え溶解した。氷冷下、ピリジン 3.7 g を滴下して加え、室温で 3 日攪拌した。減圧で溶媒を留去し、水を加えた後、クロロホルム 50 ml で抽出し、水洗した後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、クロロホルム留去することにより目的の本発明化合物 No. 21 を 0.44 g 得た。

(収率 87%)

ガラス状物質

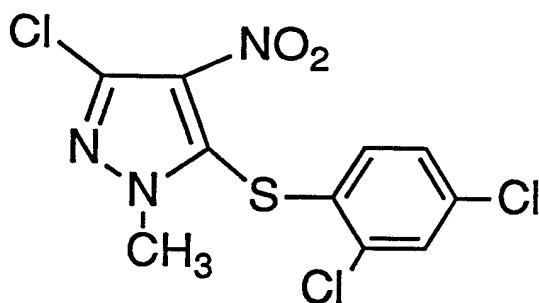
$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm, CDCl_3)

2.14 (3H, s)、3.88 (3H, s)、6.85 (1H,

d, $J = 9 \text{ Hz}$)、7.09 (1H, t, $J = 6 \text{ Hz}$)、7.13 (1H, dd, $J = 2 \text{ Hz}$, 9 Hz)、7.32 (1H, d, $J = 2 \text{ Hz}$)、8.54 (2H, d, $J = 5 \text{ Hz}$)、10.01 (1H, s)

実施例 6

3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチル-4-ニトロピラゾールの合成 (本発明化合物No. 110)

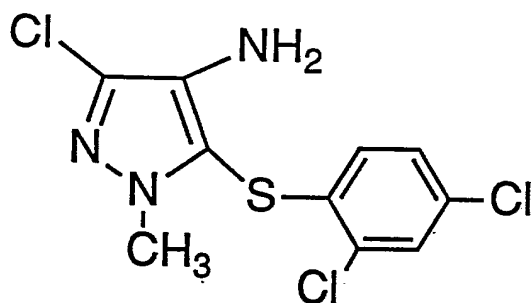


水素化ナトリウム (55%) 2.3 g (56 mmol) とハイドロサルファイトナトリウム 9.8 g (56 mmol) を DMF 80 ml に懸濁させ、氷冷下、2,4-ジクロロチオフェノール 10.0 g (56 mmol) を溶解した DMF 溶液 15 ml を滴下して加えた。氷冷下で 1 時間攪拌した後、3,5-ジクロロ-1-メチル-4-ニトロピラゾール 10.0 g (51 mmol) の DMF 溶液 (40 ml) をそこへ滴下した。その後、室温で 15 時間攪拌した。溶媒を留去後、残渣をクロロホルム 200 ml に溶解して水洗し、クロロホルム層を分離して無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を留去後、残渣をイソプロピルエーテル、ノルマルヘキサンで順次洗浄することにより、3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニ

ルチオ) - 1 - メチル - 4 - ニトロピラゾールを白色結晶として 7 . 8 g 得た。(融点: 106 ~ 108 °C)

実施例 7

4 - アミノ - 3 - クロロ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - メチルピラゾールの合成 (本発明化合物 No. 123)

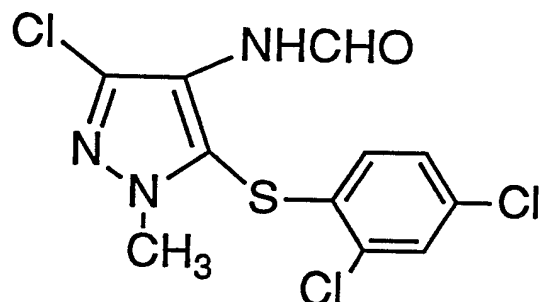


3 - クロロ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1 - メチル - 4 - ニトロピラゾール 6 . 5 g (19 . 2 mmol) をエタノール 20 ml に溶解し、濃塩酸 20 ml を加え攪拌する。次に塩化第一すず 14 . 4 g (57 . 6 mmol) のエタノール (20 ml) 溶液を滴下し、80 °C に加熱して 3 時間攪拌する。室温まで放冷した後、氷浴で冷却しながら 20 % 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 9 ~ 10 に調製し、酢酸エチル 100 ml で 3 回抽出した。合わせた酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を留去することにより 4 - アミノ - 3 - クロロ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1 - メチルピラゾール 4 . 4 g を白色結晶として得た。(融点 86 ~ 87 °C)

実施例 8

N - (3 - クロロ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1

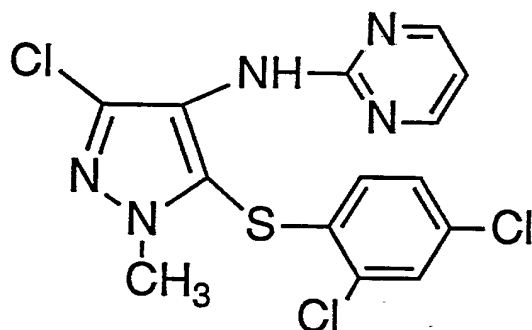
ーメチルー４ーピラゾリル）ホルムアミドの合成（本発明化合物
No. 1 8 2）



ギ酸 3.0 g (64.8 mmol) と無水酢酸 6.6 g (64.8 mmol) を 50℃ で 1 時間 攪拌 した。室温 まで 放冷 した 後、4-アミノ-3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチルピラゾール 4.0 g (13.0 mmol) のピリジン (10.2 g, 130 mmol) 溶液 を ゆっくり と 加え、室温 下 で 2 日間 攪拌 した。溶媒 を 留去 後、クロロホルム 200 ml で 抽出 し、水洗 し、クロロホルム 層 を 無水硫酸ナトリウム 上 で 乾燥 した。溶媒 を 留去 すること により、N-(3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチル-4-ピラゾリル)ホルムアミド を 白色 結晶 として 3.4 g (収率 77%) 得た。(融点: 166~167℃)

実施例 9

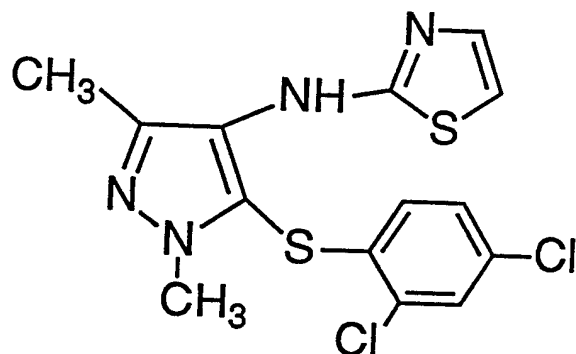
3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチル-4-(2-ピリミジルアミノ)ピラゾール（本発明化合物 No. 34）の合成



水素化ナトリウム（５５％）０．４ｇ（９．８ｍｍｏｌ）をＤＭＦ ２０ｍｌに懸濁させ、氷冷下、Ｎ－（３－クロロ－５－（２，４－ジクロロフェニルチオ）－１－メチル－４－ピラゾリル）ホルムアミド ３．０ｇ（８．９ｍｍｏｌ）を溶解したＤＭＦ（３０ｍｌ）溶液を滴下し、室温下で２時間攪拌した。次に、この溶液に２－クロロピリミジン １．０ｇ（８．９ｍｍｏｌ）を加え、１２０℃に加熱して１５時間攪拌した。溶媒を留去後残渣にクロロホルム ２００ｍｌを加えて溶解し、水洗した後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をイソプロピルエーテルで洗浄して、３－クロロ－５－（２，４－ジクロロフェニルチオ）－１－メチル－４－（２－ピリミジルアミノ）ピラゾール（本発明化合物Ｎｏ．３４）を白色結晶として０．９ｇ（収率２６％）得た。（融点１７７～１７８℃）

実施例 １０

５－（２，４－ジクロロフェニルチオ）－１，３－ジメチル－４－（２－チアゾリルアミノ）ピラゾール（本発明化合物Ｎｏ．３２）の合成



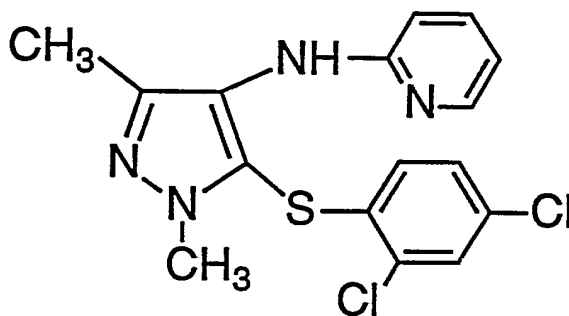
4-アミノ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチルピラゾール 3.7 g をベンゼン 50 ml とテトラヒドロフラン 50 ml の混合溶液に溶解し、そこにベンゾイルイソチオシアネート 2.1 g を滴下し、5 時間加熱還流撹拌した。反応液を冷却後、溶媒を減圧下留去した。残渣に水酸化ナトリウム 1.1 g の含む水溶液 80 ml を加え、2 時間加熱還流撹拌した。冷却後、3 N 塩酸を加え pH 4 位の酸性にして結晶を析出させた。結晶をろ過により取り出して、28% アンモニア水 50 ml を加え室温で 2 時間撹拌した。その後、結晶をろ過し水洗いをした後乾燥すると、N-(5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチル-4-ピラゾリル)チオウレアが 4.1 g 得られた。

このチオウレア誘導体 1.0 g とクロロアセトアルデヒド 40% 水溶液 1.5 g をエタノール 30 ml に加え、加熱還流撹拌を 4 時間行った。冷却後、溶媒を減圧留去し、残渣に炭酸ナトリウム水溶液を加えた。すこし撹拌した後、クロロホルム抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、クロロホルムを減圧留去すると結晶化し、その結晶をイソプロピルエーテルで洗浄し、乾燥して、5-

(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジメチル-4-(2-チアゾリルアミノ)ピラゾール(本発明化合物No. 32)を0.9 g得た。融点153~155℃

実施例 11

5-(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジメチル-4-(2-ピリジルアミノ)ピラゾール(本発明化合物No. 29)の合成

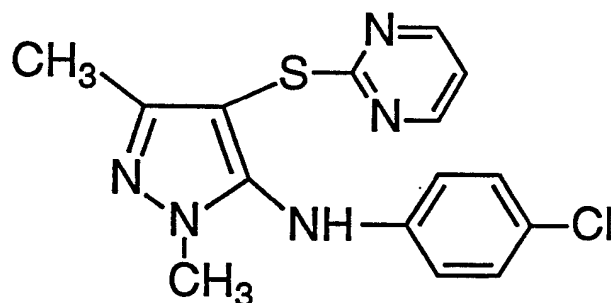


N-[5-(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジメチル-4-ピラゾリル]ホルムアミド1.0 g、無水炭酸カリウム0.44 g、臭化銅(I)0.4 gと2-ブロモピリジン0.5 gの混合物に、N, N-ジメチルホルムアミド80 mlを加え、加熱還流撹拌を5時間行った。冷却後、溶媒を減圧留去し、水を加え、クロロホルム抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、クロロホルムを減圧留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開液: クロロホルム)で精製することにより、5-(2, 4-ジクロロフェニルチオ)-1, 3-ジメチル-4-(2-ピリジルアミノ)ピラゾール(本発明化合物No. 29)0.32 gを

得た。融点 135 ~ 136 °C

実施例 12

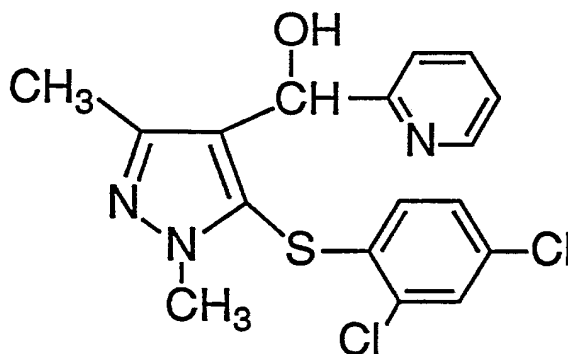
5 - (4 - クロロフェニルアミノ) - 1, 3 - ジメチル - 4 -
(2 - ピリミジルチオ) ピラゾール (本発明化合物 No. 45)
の合成



5 - (4 - クロロフェニルアミノ) - 1, 3 - ジメチルピラゾール 2.0 g (9.0 mmol) をクロロホルム 50 ml に溶解し、その溶液に 2 - ピリミジルスルフェニルクロリド 1.7 g (11.7 mmol) を室温にて滴下し、その後 4 時間室温にて攪拌した。反応溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて pH 7 ~ 8 に調整し、分離した水層をクロロホルム 50 ml で 3 回抽出した。合わせたクロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: クロロホルム) で精製して 5 - (4 - クロロフェニルアミノ) - 1, 3 - ジメチル - 4 - (2 - ピリミジルチオ) ピラゾール (本発明化合物 No. 45) を白色結晶として 1.7 g (収率 57%) 得た。(融点: 139 ~ 140 °C)

実施例 13

(5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチル-4-ピラゾリル)-2-ピリジルメタノール(本発明化合物No. 48)の合成

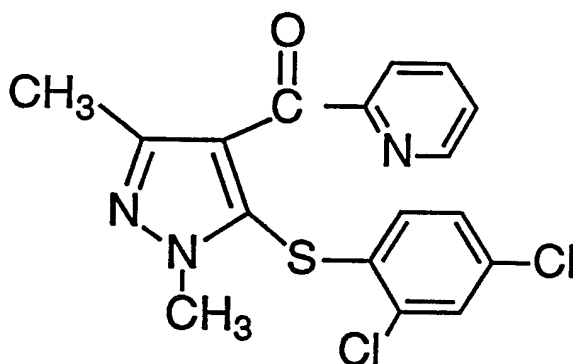


2-ブロモピリジン 1.6 g (10.0 mmol) を THF 80 ml に溶解した。これを -78°C に冷却し、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (15 w/w%) 4.7 g (11.0 mmol) をゆっくりと滴下し、同温にて 1 時間攪拌した。次に、4-ホルミル-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1,3-ジメチルピラゾール 8.0 g (10.0 mmol) の THF (20 ml) 溶液をゆっくりと滴下し、その後室温下で 15 時間攪拌した。反応溶液に希塩酸を加えて pH 1~2 に調製し 1 時間攪拌した。次いで炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて pH 7~8 に調製し、酢酸エチル 50 ml で 3 回抽出した。合わせた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液: クロロホルム)で精製して、(5-(2,4-ジクロロフェ

ニルチオ) - 1, 3 - ジメチル - 4 - ピラゾリル) - 2 - ピリジル
メタノール (本発明化合物 No. 48) を半結晶物として 1.6 g
(収率 43%) 得た。

実施例 14

(5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1, 3 - ジメチル -
4 - ピラゾリル) - 2 - ピリジルケトン (本発明化合物 No. 49)
の合成



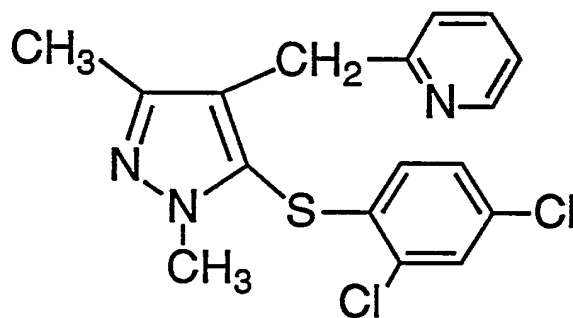
実施例 13 で合成した (5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) -
1, 3 - ジメチル - 4 - ピラゾリル) - 2 - ピリジルメタノール
100 mg (0.26 mmol) を乾燥塩化メチレン 10 ml に溶
解する。次に活性二酸化マンガン 110 mg を加え、室温にて 20
時間攪拌した。二酸化マンガンを手でろ過し、ろ液の溶媒を
留去して本発明化合物 No. 49 を白色結晶として 95 mg 得た。

(融点 136 ~ 137 °C)

実施例 15

5 - (2, 4 - ジクロロフェニルチオ) - 1, 3 - ジメチル - 4

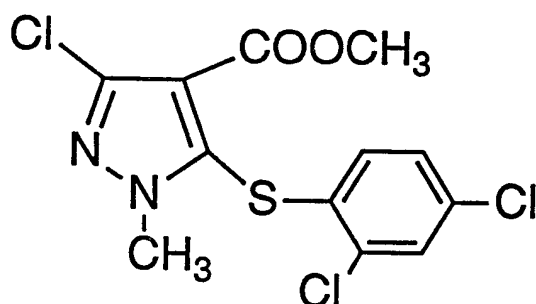
－（２－ピリジルメチル）ピラゾール（本発明化合物No. 50）
の合成



四ヨウ化二リン（ P_2I_4 ）1.1g（2.0mmol）を乾燥ベンゼン30mlに懸濁させ10分間加熱還流した。これに、実施例13で合成した（5－（2，4－ジクロロフェニルチオ）－1，3－ジメチル－4－ピラゾリル）－2－ピリジルメタノール1.0gのベンゼン溶液10mlを滴下し、2時間加熱還流した。室温まで放冷した後、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液5mlを加え1時間攪拌した。これを酢酸エチル（30ml）で3回抽出し合わせた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥し溶媒を留去して5－（2，4－ジクロロフェニルチオ）－1，3－ジメチル－4－（2－ピリジルメチル）ピラゾール（本発明化合物No. 50）0.3g（収率31%）を半結晶物として得た。

実施例16

3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸メチルの合成（本発明化合物No. 140）

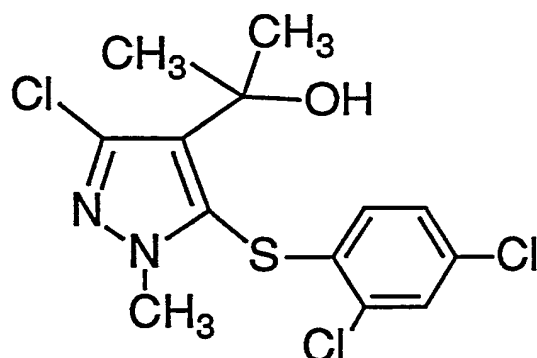


水素化ナトリウム（５５％）５．０ｇを懸濁させたＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１００ｍｌの溶液に、氷冷下で２，４－ジクロロベンゼンチオール１８ｇ（ＤＭＦ１０ｍｌに溶解）を少しずつ加えた後、室温で１．５時間攪拌した。この溶液に３，５－ジクロロ－１－メチルピラゾール－４－カルボン酸メチル２１ｇとＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２０ｍｌとの溶液をゆっくり滴下し、室温で５日間攪拌した。溶媒を減圧下で留去後、水２００ｍｌを加え、ジエチルエーテル１５０ｍｌ酢酸エチル３０ｍｌの混合溶媒で３回抽出した。

有機層を水１００ｍｌで洗浄後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。得られた結晶をノルマルヘキサンで洗浄することにより３－クロロ－５－（２，４－ジクロロフェニルチオ）－１－メチルピラゾール－４－カルボン酸メチルを２２ｇ（収率６２％）得た。融点９９．０－１０１．０℃

実施例１７

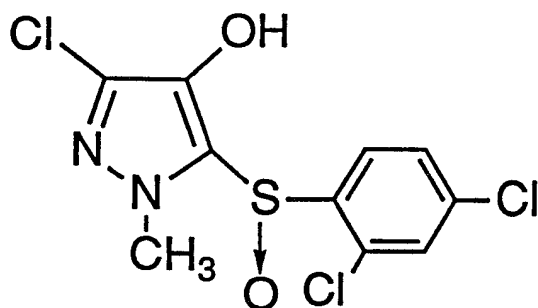
３－クロロ－５－（２，４－ジクロロフェニルチオ）－１－メチル－４－（１－ヒドロキシ－１－メチルエチル）ピラゾールの合成



マグネシウム 1.8 g にジエチルエーテル 10 ml を加え攪拌しながら、ヨウ化メチル 10.7 g をジエチルエーテル 20 ml に加えた溶液をゆっくり滴下して、グリニヤール溶液を調整した。室温下でこの溶液に、トルエン 30 ml を加え、さらに 3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸メチル 2.5 g とトルエン 25 ml との溶液を加えた。反応液を 2.5 時間 95℃ で加熱した後、室温で 15 時間、攪拌を続けた。水を加えた 1 規定塩酸水溶液に反応液をゆっくり注ぎ沈殿物が消える最小量の塩酸水溶液を追加した後にジエチルエーテル 50 ml で 3 回抽出を行った。有機層を水で洗浄の後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去する事で目的物が定量的に得られた。融点 50.5 - 51.0℃

実施例 18

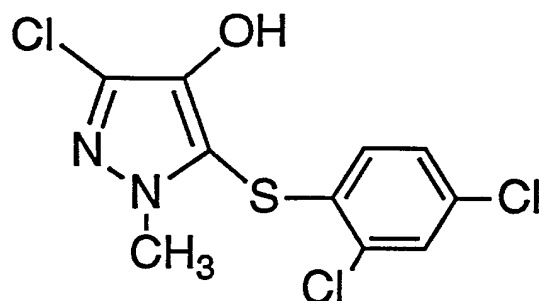
3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルスルフィニル)-4-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの合成（本発明化合物 No. 144）



30%過酸化水素水3.4mlを氷冷により15℃以下に保ち、濃硫酸4.4mlをゆっくり加えた。3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチル-4-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ピラゾール5gと塩化メチレン14mlの溶液を15℃以下に氷冷しながら先程の過酸化水素水と濃硫酸の混合液をゆっくり滴下した。この溶液を室温下で4時間攪拌後、70%硫酸水溶液4.7mlを加え、室温下で15時間攪拌した。この溶液を氷水100ml中にあけ、50%水酸化ナトリウム水溶液をアルカリ性になるまで加え、さらにクロロホルム100mlを加え分液した。水層に塩酸を加え、酸性にした後クロロホルム100mlで2回抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後減圧下で溶媒を留去して得られた残渣をノルマルヘキサンとベンゼンの混合溶液で結晶化させる事により目的物3.4gを得た。融点176.5-177.0℃

実施例19

3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-4-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの合成(本発明化合物No. 116)

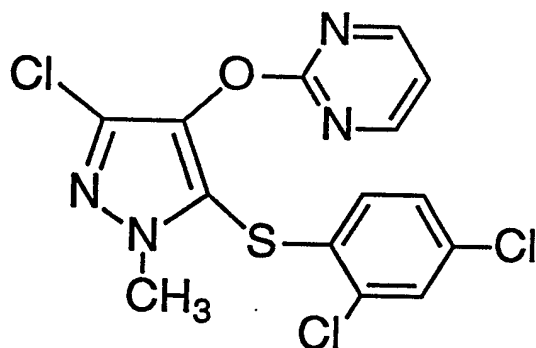


3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルスルフィニル)-4-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール 0.30 g にヨウ化ナトリウム 1.10 g とアセトニトリル 20 ml を加え攪拌した。この溶液を氷冷しながら、オキシ塩化リンを 0.40 g 加え、室温に戻して 1 日攪拌を続けた。この溶液を減圧下で溶媒留去し、水 50 ml を加えてクロロホルム 30 ml で 3 回抽出した。クロロホルム層を 2%-チオ硫酸ナトリウム水溶液 100 ml で洗浄さらに水洗いをした後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

この溶液を減圧下で溶媒留去し目的物結晶 0.28 g を得た。融点 130.0-133.0℃

実施例 20

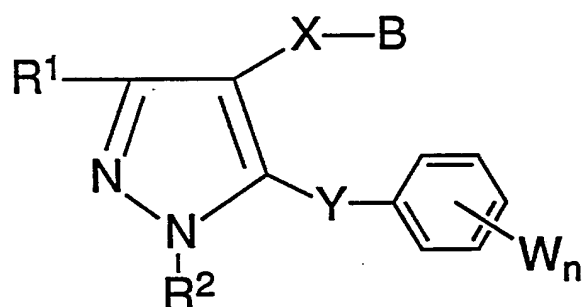
3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-1-メチル-4-(2-ピリミジルオキシ)ピラゾールの合成(本発明化合物 No. 51)



3-クロロ-5-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-4-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール 0.8 g に無水炭酸カリウム 0.9 g、2-クロロピリミジン 0.3 g、N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml を加え 70℃ で 10 時間攪拌した。この溶液を減圧下で溶媒留去し水 100 ml を加えてクロロホルム 30 ml で 3 回抽出した。クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下で溶媒留去して得た結晶 1.0 g をノルマルヘキサン 20 ml で 2 度洗浄して目的物 0.6 g を得た。融点 106.5 - 107.0℃

次にこれらの方法に準じて製造した化合物を第 2 表及び第 3 表に示す。

第 2 表



で表される化合物において

No.	R ¹	R ²	X	Y	B	W _n	融点 (°C)
1	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	4-CH ₃	182.0-183.5
2	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	4-Cl	182.0-183.0
3	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	4-Br	125.0-126.0
4	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2-Cl	172.0-174.0
5	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	4-CF ₃	155.0-157.0
6	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2,3-Cl ₂	165.0-167.0
7	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2,4-Cl ₂	155.0-157.0
8	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2,5-Cl ₂	176.0-179.0
9	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	3,4-Cl ₂	92.0-94.0
10	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	3,5-Cl ₂	144.0-146.0
11	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2-F, 4-Cl	140.0-141.0

第 2 表 (続き)

No.	R ¹	R ²	X	Y	B	W _n	融点 (°C)
12	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2-F, 4-Br	140.0-143.0
13	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	3-Cl, 4-F	115.0-116.0
14	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	3-F, 4-CH ₃	130.0-132.0
15	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2-Cl, 4-CH ₃	135.5-137.0
16	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	3-Cl, 4-CH ₃	154.0-155.5
17	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	3-CH ₃ , 4-Br	100.0-102.0
18	CH ₃	CH ₃	NH	S	B1	2, 3, 4-Cl ₃	176.0-179.0
19	CH ₃	CH ₃	N(CHO)	S	B1	4-Cl	油状物
20	CH ₃	CH ₃	N(CHO)	S	B1	4-Br	110.0-111.0
21	CH ₃	CH ₃	N(CHO)	S	B1	2, 4-Cl ₂	ガラス状
22	CH ₃	CH ₃	N(CHO)	S	B1	2, 5-Cl ₂	油状物
23	CH ₃	CH ₃	N(CHO)	S	B1	3, 4-Cl ₂	油状物
24	CH ₃	CH ₃	N(CHO)	S	B1	3-F, 4-CH ₃	123.0-126.0
25	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃)	S	B1	2, 4-Cl ₂	147.0-149.0

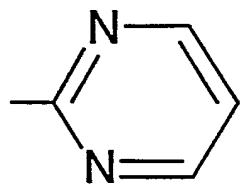
第 2 表 (続き)

No.	R ¹	R ²	X	Y	B	W _n	融点 (°C)
26	CH ₃	CH ₃	N(CH ₂ CH=CH ₂)	S	B1	2,4-Cl ₂	72.0-73.0
27	CH ₃	CH ₃	N(COCH ₃)	S	B1	2,4-Cl ₂	123.0-125.0
28	CH ₃	CH ₃	N(COOCH ₃)	S	B1	2,4-Cl ₂	油状物
29	CH ₃	CH ₃	NH	S	B2	2,4-Cl ₂	135.0-136.0
30	CH ₃	CH ₃	NH	S	B3	2,4-Cl ₂	143.0-145.0
31	CH ₃	CH ₃	NH	S	B13	2,4-Cl ₂	191.0-192.0
32	CH ₃	CH ₃	NH	S	B14	2,4-Cl ₂	153.0-155.0
33	CH ₃	CH ₃	NH	S	B15	2,4-Cl ₂	199.0-200.0
34	Cl	CH ₃	NH	S	B1	2,4-Cl ₂	177.0-178.0
35	Cl	CH ₃	NH	S	B1	3-F,4-CH ₃	140.0-141.0
36	Cl	CH ₃	NH	S	B1	2-Cl,4-CH ₃	150.0-152.0
37	Cl	CH ₃	NH	S	B1	3-Cl,4-CH ₃	167.0-168.0
38	Cl	CH ₃	NH	S	B1	3-Cl,4-OCH ₃	170.0-171.0
39	Cl	CH ₃	N(CHO)	S	B1	2,4-Cl ₂	122.0-123.0
40	Cl	CH ₃	N(CHO)	S	B1	3-F,4-CH ₃	97.0-98.0
41	Cl	CH ₃	N(CHO)	S	B1	2-Cl,4-CH ₃	130.0-131.0
42	Cl	CH ₃	N(CHO)	S	B1	3-Cl,4-CH ₃	104.0-105.0
43	Cl	CH ₃	N(CHO)	S	B1	3-Cl,4-OCH ₃	117.0-118.0
44	Cl	CH ₃	NH	O	B1	2,4-Cl ₂	184.0-185.0
45	CH ₃	CH ₃	S	NH	B1	4-Cl	139.0-140.0

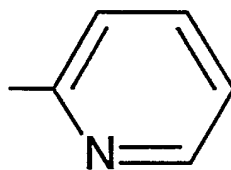
第 2 表 (続 き)

No.	R ¹	R ²	X	Y	B	W _n	融点 (°C)
46	CH ₃	CH ₃	S	NH	B1	2,4-Cl ₂	110.0-112.0
47	CH ₃	CH ₃	S	NH	B1	3-Cl,4-CH ₃	142.0-142.0
48	CH ₃	CH ₃	CH(OH)	S	B2	2,4-Cl ₂	半結晶状
49	CH ₃	CH ₃	C=O	S	B2	2,4-Cl ₂	136.0-137.0
50	CH ₃	CH ₃	CH ₂	S	B2	2,4-Cl ₂	半結晶状
51	Cl	CH ₃	O	S	B1	2,4-Cl ₂	106.5-107.0
52	Cl	CH ₃	O	S	B3	2,4-Cl ₂	118.0-119.0
53	Cl	CH ₃	O	S	B17	2,4-Cl ₂	148.0-150.0
54	Cl	CH ₃	O	S	B2	2,4-Cl ₂	105.0-108.0
55	Cl	CH ₃	O	S	B17	2-Cl	128.0-129.5

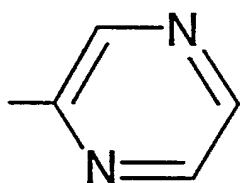
上記表中において、B 1 - B 1 8 は以下の化学構造を表す。



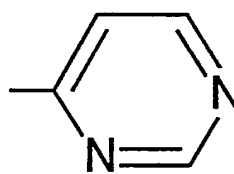
B1



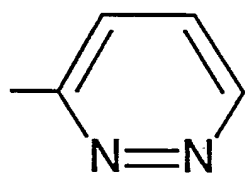
B2



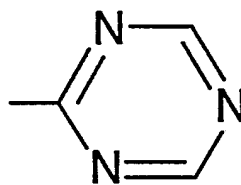
B3



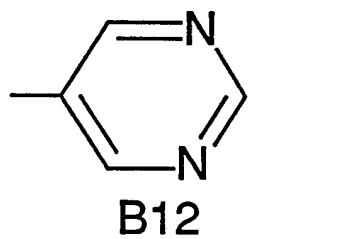
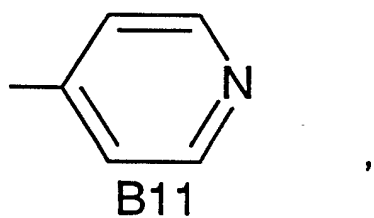
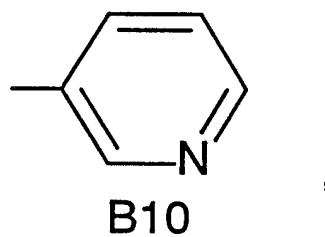
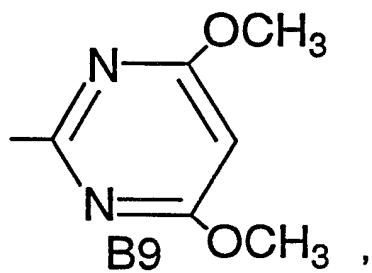
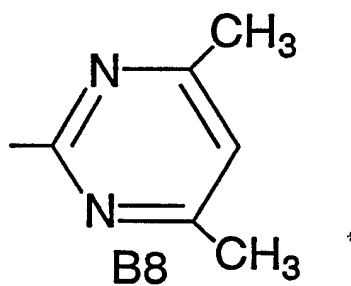
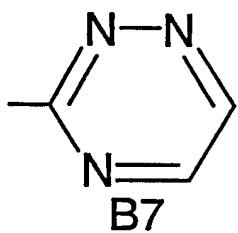
B4

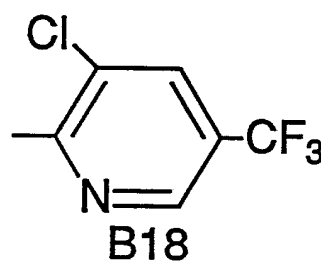
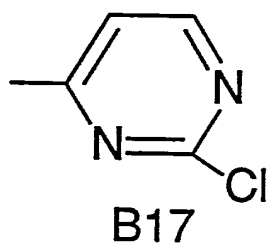
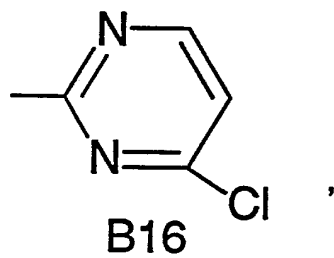
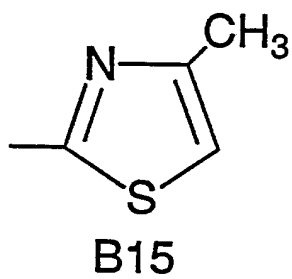
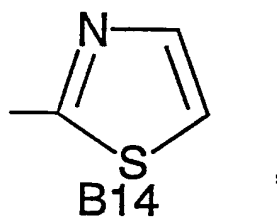
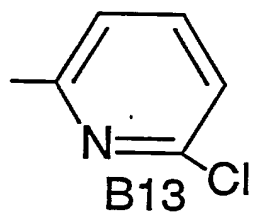


B5

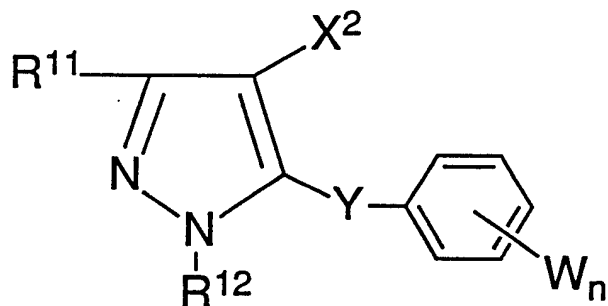


B6





第 3 表



で表される化合物において

No.	R ¹¹	R ¹²	Y	W _n	X ²	融点 (°C)
101	CH ₃	CH ₃	S	4-CH ₃	NO ₂	75.0-77.0
102	CH ₃	CH ₃	S	4-Br	NO ₂	125.0-126.0
103	CH ₃	CH ₃	S	4-CF ₃	NO ₂	118.0-119.0
104	CH ₃	CH ₃	S	2-Cl-4-CH ₃	NO ₂	72.0-75.0
105	CH ₃	CH ₃	S	3-Cl-4-CH ₃	NO ₂	99.0-102.0
106	CH ₃	CH ₃	S	2-F-4-Br	NO ₂	87.5-88.5
107	CH ₃	CH ₃	S	3-Cl-4-F	NO ₂	81.0-82.0
108	CH ₃	CH ₃	S	2,3-Cl ₂	NO ₂	134.0-135.0
109	CH ₃	CH ₃	S	2,3,4-Cl ₃	NO ₂	100.0-105.0
110	Cl	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	NO ₂	106.0-108.0
111	Cl	CH ₃	S	2-Cl-4-CH ₃	NO ₂	100.0-101.0

第 3 表 (続 き)

No.	R ¹¹	R ¹²	Y	W _n	X ²	融点 (°C)
112	Cl	CH ₃	S	3-Cl-4-CH ₃	NO ₂	106.0-107.0
113	Cl	CH ₃	S	3-F-4-CH ₃	NO ₂	78.0-79.0
114	Cl	CH ₃	S	3-Cl-4-OCH ₃	NO ₂	105.0-107.0
115	Cl	CH ₃	O	2,4-Cl ₂	NO ₂	122.0-123.0
116	Cl	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	OH	130.0-133.0
117	CH ₃	CH ₃	S	4-CF ₃	NH ₂	油状物
118	CH ₃	CH ₃	S	2-Cl-4-CH ₃	NH ₂	93.0-95.0
119	CH ₃	CH ₃	S	3-Cl-4-CH ₃	NH ₂	油状物
120	CH ₃	CH ₃	S	2-F-4-Br	NH ₂	油状物
121	CH ₃	CH ₃	S	2,3-Cl ₂	NH ₂	72.0-73.0
122	CH ₃	CH ₃	S	2,3,4-Cl ₃	NH ₂	91.0-96.0
123	Cl	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	NH ₂	86.0-87.0
124	Cl	CH ₃	S	2-Cl-4-CH ₃	NH ₂	72.0-73.0
125	Cl	CH ₃	S	3-Cl-4-CH ₃	NH ₂	油状物
126	Cl	CH ₃	S	3-F-4-CH ₃	NH ₂	油状物
127	Cl	CH ₃	S	3-Cl-4-OCH ₃	NH ₂	111.0-112.0
128	Cl	CH ₃	O	2,4-Cl ₂	NH ₂	87.0-88.0
129	CH ₃	CH ₃	S	4-CF ₃	NHCHO	145.0-146.0
130	CH ₃	CH ₃	S	2,3-Cl ₂	NHCHO	128.0-132.0
131	CH ₃	CH ₃	S	2,3,4-Cl ₃	NHCHO	150.0-156.0

第 3 表 (続 き)

No.	R ¹¹	R ¹²	Y	W _n	X ²	融点 (°C)
132	Cl	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	NHCHO	166.0-167.0
133	Cl	CH ₃	S	2-Cl-4-CH ₃	NHCHO	115.0-117.0
134	Cl	CH ₃	S	3-Cl-4-CH ₃	NHCHO	121.0-123.0
135	Cl	CH ₃	S	3-F-4-CH ₃	NHCHO	109.0-111.0
136	Cl	CH ₃	S	3-Cl-4-OCH ₃	NHCHO	166.0-167.0
137	Cl	CH ₃	O	2,4-Cl ₂	NHCHO	164.0-165.0
138	CH ₃	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	CHO	64.0-65.0
139	Cl	CH ₃	S	4-CH ₃	COOCH ₃	77.0-78.0
140	Cl	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	COOCH ₃	99.0-101.0
141	CH ₃	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	NHCSNH ₂	221.0-222.0
142	CH ₃	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	NH ₂	油状物
143	CH ₃	CH ₃	S	2,4-Cl ₂	NHCHO	124.0-127.0
144	Cl	CH ₃	SO	2,4-Cl ₂	OH	176.5-177.0
145	Cl	CH ₃	S	2-Cl	COOCH ₃	72.0-75.0
146	Cl	CH ₃	SO	2-Cl	OH	125.0-131.0

本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用するにあたっては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ベントナント、珪藻土等の固体担体あるいは水、アルコール類（メタノール、エタノール等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、塩素化炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類（酢酸エチル

等)、酸アミド類(ジメチルホルムアミド等)などの液体担体と混用して適用することができ、所望により乳化剤、分散剤、懸濁剤、浸透剤、展着剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、粉剤、粒剤、フロアブル剤等任意の剤型にて実用に供することができる。

また、必要に応じて製剤または散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤などと混合施用してもよい。

本発明化合物の施用薬量は適用場面、施用時期、施用方法、対象病害、栽培作物等により差異はあるが一般には有効成分量としてヘクタール当たり0.005～50kg程度が適当である。

次に、本発明化合物を有効成分とする殺菌剤の製剤例を示すがこれらのみに限定されるものではない。なお、以下の製剤例において「部」は重量部を意味する。

製剤例1 乳 剤

本発明化合物	----- 20 部
キシレン	----- 55 部
シクロヘキサノン	----- 20 部
ソルポール 2 6 8 0	----- 5 部

(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤 との混合物：東邦化学工業(株)商品名)

以上を均一に混合して乳剤とする。使用に際しては上記乳剤を50～20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.005～50kgになるように散布する。

製剤例2 水和剤

本発明化合物	----- 25 部
ジークライト P F P	----- 66 部

(カオリナイトとセリサイトの混合物；ジークライト工業（株）

商品名)

ソルポール 5 0 3 9 ----- 4 部

(アニオン性界面活性剤：東邦化学工業（株）商品名)

カープレックス # 8 0 ----- 3 部

(ホワイトカーボン：塩野義製薬（株）商品名)

リグニンスルホン酸カルシウム ----- 2 部

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

使用に際しては上記水和剤を50～ 20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり 0.005～50kgになるように散布する。

製剤例 3 粉 剤

本発明化合物 ----- 3.0部

カープレックス # 8 0 ----- 0.5部

(ホワイトカーボン：塩野義製薬（株）商品名)

クレー ----- 95 部

リン酸ジイソプロピル ----- 1.5部

以上を均一に混合粉碎して粉剤とする。使用に際して上記粉剤を有効成分量がヘクタール当たり 0.005～50kgになるように散布する。

製剤例 4 粒 剤

本発明化合物 ----- 5 部

ベントナイト ----- 54 部

タルク ----- 40 部

リグニンスルホン酸カルシウム ----- 1 部

以上を均一に混合粉碎して少量の水を加えて攪拌混合し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤とする。使用に際して上記粒剤を有

有効成分量がヘクタール当たり 0.005～50kgになるように散布する。

製剤例 5 フロアブル剤

本発明化合物 ----- 25 部

ソルポール 8 3 5 3 ----- 10 部

(非イオン性界面活性剤：東邦化学工業(株)商品名)

ルノックス 1 0 0 0 C ----- 0.5 部

(陰イオン界面活性剤：東邦化学工業(株)商品名)

1%ザンサンガム水溶液 ----- 20 部

(天然高分子)

水 ----- 44.5部

有効成分(本発明化合物)を除く上記の成分を均一に溶解し、ついで本発明化合物を加えよく攪拌した後、サンドミルにて湿式粉碎してフロアブル剤を得る。使用に際しては、上記フロアブル剤を50～20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり 0.005～50kgになるように散布する。

次に、対象となる植物病害としては、イネのいもち病

(*Pyricularia oryzae*)、ごま葉枯病(*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病(*Rhizoctonia solani*)、ムギ類のうどんこ病(*Brysiphe graminis* f.sp.*hordei*, f.sp.*tritici*)、斑葉病(*Pyrenophora graminea*)、網斑病(*Pyrenophora teres*)、赤かび病(*Gibberella zeae*)、さび病(*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*)、雪腐病(*Typhula* sp., *Micronectriella nivais*)、裸黒穂病(*Ustilago tritici*, *U. nuda*)、アイスポット(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、雲形病(*Rhynchosporium secalis*)、葉枯病(*Septoria tritici*)、ふ枯病

(*Leptosphaeria nodorum*)、カンキツの黒点病 (*Diaporthe citri*)、
そうか病(*Elsinoe fawcetti*)、果実腐敗病 (*Penicillium*
digitatum, *P. italicum*)、リンゴのモニリア病 (*Sclerotinia*
mali)、腐らん病 (*Valsa mali*)、うどんこ病 (*Podosphaera*
leucotricha)、斑点落葉病 (*Alternaria mali*)、黒星病 (*Venturia*
inaequalis)、ナシの黒星病 (*Venturia nashicola*)、
黒斑病 (*Alternaria Kikuchiana*)、赤星病 (*Gymnosporangium*
haraeanum)、モモの灰星病 (*Sclerotinia cinerea*)、
黒星病 (*Cladosporium carpophilum*)、
フォモプシス腐敗病 (*Phomopsis* sp.)、
ブドウのべと病 (*Plasmopara viticola*)、黒とう病 (*Elsinoe*
ampelina)、晩腐病 (*Glomerella cingulata*)、
うどんこ病 (*Uncinula necator*)、
さび病 (*Phakopsora ampelopsidis*)、カキの炭そ病 (*Gloeosporium*
kaki)、落葉病 (*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella nawae*)、ウ
リ類のべと病 (*Pseudoperenospora cubensis*)、
炭そ病 (*Colletotrichum lagenarium*)、
うどんこ病 (*Sphaerotheca fuliginea*)、
つる枯病 (*Mycosphaerella melonis*)、
トマトの疫病 (*Phytophthora infestans*)、
輪紋病 (*Alternaria solani*)、葉かび病 (*Cladosporium fulvam*)、
ナスの褐紋病 (*Phomopsis vexans*)、
うどんこ病 (*Erysiphe cichoracoarum*)、アブラナ科野菜の黒斑病
(*Alternaria japonica*)、白斑病 (*Cercospora brassicae*)、ネ
ギのさび病 (*Puccinia allii*)、ダイズの紫斑病 (*Cercospora*

kikuchii)、黒とう病 (*Elsinoe glycines*)、
黒点病 (*Diaporthe phaseololum*)、
インゲンの炭そ病 (*Colletotrichum lindemuthianum*)、
ラッカセイの黒渋病 (*Mycosphaerella personatum*)、
褐斑病 (*Cercospora arachidicola*)、エンドウのうどんこ病
(*Brysiphe pisi*)、ジャガイモの夏疫病 (*Alternaria solani*)、
イチゴのうどんこ病 (*Sphaerotheca humuli*)、チャの網もち病
(*Exobasidium reticulatum*)、白星病 (*Elsinoe leucospila*)、タバ
コの赤星病 (*Alternaria longipes*)、うどんこ病 (*Brysiphe*
cichoracearum)、炭そ病 (*Colletotrichum tabacum*)、テンサイの
褐斑病 (*Cercospora beticola*)、バラの黒星病 (*Diplocarpon*
rosae)、うどんこ病 (*Sphaerotheca pannosa*)、キクの褐斑病
(*Septoria chrysanthemiindici*)、白さび病 (*Puccinia horiana*)、
種々の作物の灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、
菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*) 等が挙げられる。本発明化合
物の有用性について、以下の試験例において具体的に説明する。但
し、これらのみに限定されるものではない。

試験例 1 灰色かび病防除効果試験

直径 7 cm のポットで育成した 2 ～ 3 葉期のトマト (品種：福寿)
に、本発明化合物乳剤を水で希釈して 5 0 0 ppm に調製した薬液を
スプレーガンを用いポット当たり 20 ml 散布した。

散布翌日トマト灰色かび病菌 (*Botrytis cinerea*) の孢子懸濁液
(1.0 % グルコース、2.5 % 酵母エキス含有、 $\times 150 \cdot 40$ 個/
視野) を噴霧し、温度 25 °C、湿度 95 % 以上の接種箱に 5 日間置
き、その後に形成された病斑が接種葉に占める割合を測定し、下記

の式に従い、防除価を算出した。

防除価＝

$$\{1 - (\text{処理区病斑面積率} / \text{無処理区病斑面積率})\} \times 100$$

その結果、以下の化合物が防除価 100 を示した。

本発明化合物 No. 4、No. 5、No. 7、No. 8、No. 9、No. 10、No. 11、
No. 12、No. 14、No. 15、No. 16、No. 17、No. 18、No. 30、No. 32、
No. 34、No. 35、No. 36、No. 37、No. 39、No. 40、No. 45、
No. 46、No. 48、No. 50、No. 51、No. 52、No. 53、No. 54、No. 55

試験例 2 イネ紋枯病防除効果試験

直径 5 cm のポットで育成した 3 ～ 4 葉期のイネ（品種：日本晴）に、本発明化合物乳剤を水で希釈して 500 ppm に調製した薬液を 5ml 株元灌注した直後、同一ポットにポット当たり 15 ml 散布した。処理 3 日後に紋枯病（*Rhizoctonia solani*）汚染粃穀を株元に置き接種した。

その後ポットを、温度 28℃、湿度 95% 以上の接種箱に置き、接種 5 日後に形成された病斑の地極よりの高さを測定し下記の式に従い防除価を算出した。

$$\text{防除価} = \{1 - (\text{処理区病斑高} / \text{無処理区病斑高})\} \times 100$$

その結果以下の化合物が防除価 100 を示した。

本発明化合物 No. 1、No. 2、No. 4、No. 5、No. 6、No. 7、No. 8、No. 9、
No. 10、No. 11、No. 12、No. 13、No. 14、No. 15、No. 16、No. 18、
No. 19、No. 20、No. 21、No. 22、No. 23、No. 24、No. 25、
No. 26、No. 27、No. 28、No. 29、No. 34、No. 35、No. 36、No. 37、
No. 38、No. 39、No. 40、No. 41、No. 43、No. 45、No. 46、

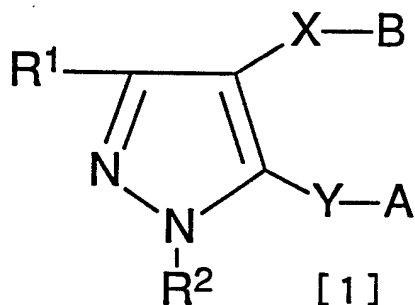
No. 48 、 No. 49 、 No. 50 、 No. 51 、 No. 52 、 No. 53 、 No. 54 、 No. 55

産業上の利用可能性

これらの化合物は、新規な化合物であり、優れた農園芸用殺菌作用を示し、有用作物に対する薬害も認められないため、農園芸用殺菌剤として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 [1] :



〔上記式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

R^2 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

X は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^8)-$ 、 $-CO-$ または $-C(R^4)(R^5)-$ を表し、

Y は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-N(R^8)-$ を表し、

R^8 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ニトロソ基、アミノ基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基または $-OR^8$ を表し、

R^8 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^6 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、アルコキシ基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^7 は、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

Aは、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

Bは、無置換もしくは置換基を有する複素環基を表す。]

で表される置換ピラゾール誘導体またはその塩。

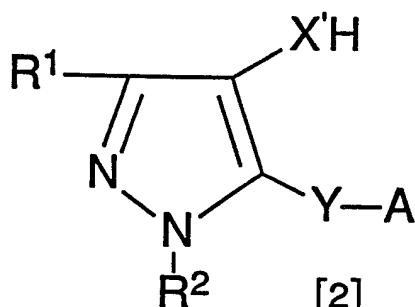
2. Xが、酸素原子または $-N(R^8)-$ である請求項1記載の置換ピラゾール誘導体またはその塩。

3. Yが、 $-S-$ または酸素原子である請求項2記載の置換ピラゾール誘導体またはその塩。

4. R^1 が低級アルキル基またはハロゲン原子であり、 R^2 が低級アルキル基であり、Xが酸素原子または $-N(R^8)-$ であり、Yが $-S-$ であり、且つBが、無置換もしくは置換基を有するピリジル基また

は無置換もしくは置換基を有するピリミジル基である請求項 3 記載の置換ピラゾール誘導体またはその塩。

5. 一般式 [2] :



〔上記式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

R^2 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

X' は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-N(R^8)-$ を表し、

Y は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-N(R^8)-$ を表し、

R^8 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ニトロソ基、アミノ基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^6 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、アルコキシ基を表し、

R^7 は、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

Aは、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表す。]

で表される置換ピラゾールと

一般式 [3] :

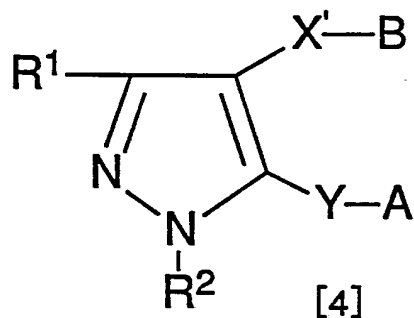


〔上記式中、Lは脱離基を表し、

Bは、無置換もしくは置換基を有する複素環基を表す。〕

で表される複素環とを反応させることにより、

一般式 [4] :



〔上記式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

R^2 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

X' は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-N(R^8)-$ を表し、

Y は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-N(R^8)-$ を表し、

R^3 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ニトロソ基、アミノ基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^6 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、アルコキシ基を表し、

R^7 は、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

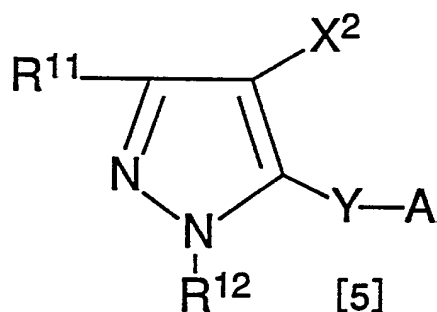
A は、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

B は、無置換もしくは置換基を有する複素環基を表す。]

で表される置換ピラゾール誘導体の製造法。

6. 請求項1記載の置換ピラゾール誘導体またはその塩の1種もしくは2種以上を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

7. 一般式[5] :



〔上記式中、 R^{11} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

R^{12} は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

Y は、酸素原子、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-N(R^8)-$ を表し、

X^2 は、ニトロ基、 $-NH(R^8)$ 、 $-OH$ 、 $-SH-$ 、 $-CHO$ 、アルコキシカルボニル基または $-NHC(=S)NH_2$ を表し、

R^8 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、ニトロソ基、アミノ基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、 $-COR^6$ または $-SO_2R^7$ を表し、

R^6 は、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは

置換基を有するフェニル基、無置換もしくは置換基を有するフェニルアルキル基、アルコキシ基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^7 は、アルキル基、ハロアルキル基、無置換もしくは置換基を有するフェニル基または $-N(R^9)(R^{10})$ を表し、

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基または無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

Aは、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表す。]

で表される置換ピラゾール誘導体またはその塩。

8. Yが、 $-S-$ または酸素原子である請求項7記載の置換ピラゾール誘導体またはその塩。

9. R^{11} が、ハロゲン原子またはアルキル基であり、 R^{12} が、アルキル基であり、 X^2 が、ニトロ基、 $-NH(R^3)$ または $-OH$ である請求項8記載の置換ピラゾール誘導体またはその塩。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl⁵ C07D231/18, 231/20, 231/44, 231/46, 401/06, 401/10, 401/12, 403/06, 403/10, 403/12, 413/06, 413/10, 413/12, 417/12, A01N43/40, 43/54, 43/58, 43/60, 43/66, 43/707
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl⁵ C07D231/18, 231/20, 231/44, 231/46, 401/06, 401/10, 401/12, 403/06, 403/10, 403/12, 413/06, 413/10, 413/12, 417/12, A01N43/40, 43/54, 43/58, 43/60, 43/66, 43/707

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 1-201630 (Ricoh Co., Ltd.), August 14, 1989 (14. 08. 89), (Family: none)	1-9
A	JP, A, 3-163189 (Ricoh Co., Ltd.), July 15, 1991 (15. 07. 91), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 5, 1993 (05. 04. 93)

Date of mailing of the international search report

April 20, 1993 (20. 04. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07D231/18, 231/20, 231/44, 231/46,
401/06, 401/10, 401/12, 403/06,

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07D231/18, 231/20, 231/44, 231/46,
401/06, 401/10, 401/12, 403/06,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-201630 (株式会社 リコー) 14. 8月. 1989 (14. 08. 89) (ファミリーなし)	1-9
A	JP, A, 3-163189 (株式会社 リコー) 15. 7月. 1991 (15. 07. 91) (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 93

国際調査報告の発送日

20.04.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

赤坂信一



4 C 6 7 0 1

電話番号 03-3581-1101 内線

3452

A. 欄の続き

403/10, 403/12, 413/06, 413/10, 413/12,
417/12, A01N43/40, 43/54, 43/58, 43/60,
43/66, 43/707

B. 欄の続き

403/10, 403/12, 413/06, 413/10, 413/12,
417/12, A01N43/40, 43/54, 43/58, 43/60,
43/66, 43/707